



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 69/02, 69/04, 69/14, 69/16, 69/36, 69/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/24388 (43) Date de publication internationale: 10 juillet 1997 (10.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP96/05847 (22) Date de dépôt international: 27 décembre 1996 (27.12.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/15878 29 décembre 1995 (29.12.95) FR MI95A002779 29 décembre 1995 (29.12.95) IT (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): NYLTECH ITALIA [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). SNIARICERCHÉ [IT/IT]; Via Pomarico, I-75010 Pisticci Scalo (IT). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CUCINELLA, Antonino [IT/IT]; Vico Riccardo Lombardi, I-75012 Bernalda (IT). DI SILVESTRO, Giuseppe [IT/IT]; Via Salvatore Quasimodo, 2, I-20030 Lentate Sul Seveso (IT). GUAITA, Cesare [IT/IT]; Via F. Barraca, 6, I-21049 Tradate (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via Monte Rosa, 11, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). ZHANG, Haichun [IT/IT]; Azienda Agricola S. Teodoro Nuovo, I-75020 Marconia (IT). (74) Mandataire: ESSION, Jean-Pierre; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: POLYAMIDE, METHOD FOR ITS MANUFACTURE AND COMPOUNDS CONTAINING IT (54) Titre: POLYAMIDE ET UN PROCEDE DE FABRICATION DE CELUI-CI, ET DES COMPOSITIONS LE CONTENANT (57) Abstract <p>The invention relates to a polyamide, a method for its manufacture and compounds containing it. It involves, specifically, a polyamide obtained through polymerization of an aminoacid or lactam such as caprolactam in the presence of a compound having at least three functions capable of generating an amide function by reacting either with an amine function or with an acid fonction. The polyamide obtained in this way has at least part of these molecular chains in a star formation, the other part being in linear form. This polymer is useful, <u>inter alia</u>, in the manufacture of compounds that are to be molded, since it has minimal viscosity in a melted medium while still retaining the mechanical properties of a linear polymer.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un polyamide, un procédé de fabrication de celui-ci et des compositions le contenant. Elle concerne plus particulièrement un polyamide obtenu par polymérisation d'un aminoacide ou un lactame tel que le caprolactame en présence d'un composé comprenant au moins trois fonctions capables de former une fonction amide par réaction soit avec une fonction amine soit une fonction acide. Le polyamide ainsi obtenu comprend au moins une partie de ces chaînes moléculaires sous une structure étoile, l'autre partie étant sous forme linéaire. Ce polymère est notamment utile pour la fabrication de compositions destinées, par exemple, à être moulées car il présente une faible viscosité en milieu fondu tout en conservant les propriétés mécaniques d'un polymère linéaire.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

POLYAMIDE ET UN PROCEDE DE FABRICATION DE CELUI-CI,
ET DES COMPOSITIONS LE CONTENANT

5 La présente invention concerne un polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires de structure chimique différente, et un procédé de fabrication de celui-ci ainsi que des compositions le contenant..

Elle se rapporte plus particulièrement à un polyamide constitué par des unités polymériques présentant une configuration d'étoile, et éventuellement des unités
10 linéaires polymériques.

L'utilisation de polyamides linéaires aliphatiques ou semi-aromatiques comme matière plastique formant la matrice d'une composition destinée à être mis en forme est connue depuis très longtemps. Pour améliorer les propriétés mécaniques de ces matières plastiques, ces compositions comprennent des charges sous forme de poudre
15 ou de fibres, telles que par exemple des fibres de verre. Toutefois, ces charges provoquent une augmentation de la viscosité de la composition en milieu fondu, ou plus généralement limitent la vitesse d'écoulement de la composition quand celle-ci est injectée dans un moule. Pour obtenir un remplissage correct des moules ou une cadence de moulage rapide, il est nécessaire de limiter la quantité de charge dans la
20 composition. Ainsi, les concentrations maximales admissibles sont généralement voisines de 40 % en poids.

Cet écoulement lent ou difficile des compositions chargées ou non a également comme conséquence un mauvais aspect de surface des pièces moulées. En effet, les charges telles que les fibres sont visibles en surface de la pièce. Pour remédier à ce
25 problème, il a été proposé d'ajouter un polymère amorphe ou présentant une cinétique de cristallisation plus lente, à la matrice semi-cristalline, notamment quand cette dernière est un polyadipamide d'hexaméthylène.

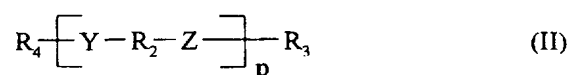
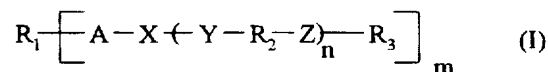
Il a également été proposé d'utiliser des polymères à faible poids moléculaire pour ainsi améliorer le remplissage des moules, comme par exemple dans le brevet
30 US 5 274 033. Toutefois, les propriétés mécaniques du matériau sont diminuées.

Des polyamides présentant une structure étoile obtenus avec des composés polyfonctionnels aromatiques sont décrits dans le brevet US 5346984. Cependant, ces polymères présentent une structure totalement en étoile et ont des poids moléculaires faibles. Ces deux caractéristiques limitent leur utilisation pour la fabrication de pièces
35 moulées ou dans des applications industrielles et techniques car leurs propriétés mécaniques sont insuffisantes.

Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un polyamide présentant une fluidité à l'état fondu élevée et des propriétés

mécaniques comparables ou améliorées par rapport à un polyamide linéaire classique. Ce polyamide peut être utilisé comme élément ou composant d'une matrice polymérique dans une composition contenant un taux de charge élevé. Une telle composition a une bonne aptitude à être injectée pour la fabrication de pièces moulées.

- 5 A cet effet, l'invention propose un polyamide constitué par un mélange de chaînes macromoléculaires de formules I et II suivantes :



- 10 dans lesquelles :

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

- 15 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- 20 R₃, R₄ représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

- m est un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses)

- n est un nombre compris entre 100 et 200 (bornes incluses)

- p est un nombre compris entre 100 et 200 (bornes incluses)

30

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, quand le radical R₁ n'est pas un radical aromatique, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques

de formule I et le poids total de chaînes polymériques de formules I et II est compris entre 0,10 et 1 .

Quand R_1 représente un radical aromatique, le rapport massique ci-dessus est inférieure à 1 de préférence compris entre 0,1 et 0,9.

5 Selon une caractéristique préférée de l'invention, le radical R_2 est un radical pentaméthylénique. Dans ce mode de réalisation le polyamide a une structure type polycaproamide ou PA 6.

Toutefois, d'autres radicaux R_2 peuvent être utilisés tels que les radicaux undécaméthylénique qui conduit à un polyamide à structure type PA 12. Il est
10 également possible d'obtenir des polyamides présentant des radicaux R_2 comprenant 8 ou 10 atomes de carbone correspondant respectivement à des polyamides de structure type PA9 et PA11.

Plus généralement, les radicaux R_2 qui sont des restes d'acides aminés ou de lactames sont convenables pour la présente invention.

15 Selon encore une autre caractéristique préférée de l'invention, le radical R_1 est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triisopropyle, 1,2,3-triisopropyle.

Comme autres radicaux R_1 convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les
20 radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadiméthylène, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

25 Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

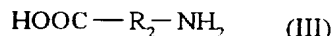
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre m est supérieur à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

30 Ainsi, les chaînes polymériques de formule I définissent un polyamide étoile comprenant des branches polyamides de type PA 6 dans un des modes de réalisation préférés de l'invention, et un noyau central constitué par un noyau cycloaliphatique.

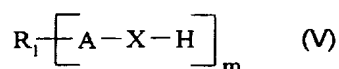
Ces chaînes polymériques de formule I sont, dans un des modes préférés de l'invention, en mélange avec des chaînes polyamides linéaires de formule II.

35 La longueur ou le poids moléculaire des chaînes linéaires de formule II ou des branches du polyamide étoile peut être élevé. Ainsi, le polymère linéaire comme la chaîne de chaque branche du polymère étoile présente un \overline{M}_n avantageusement supérieur à 10 000.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du polyamide décrit ci-dessus. Ce procédé de fabrication consiste à réaliser une polycondensation d'un aminoacide ou d'un lactame de formules III et IV suivantes :



en présence d'un composé polyfonctionnel de formule V

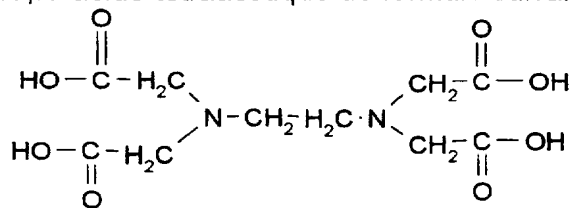


dans lesquelles les symboles R_1 , R_2 , A, X et m ont les significations indiquées précédemment.

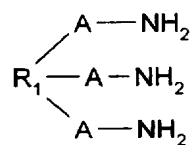
Selon l'invention, cette polycondensation est réalisée en présence d'un initiateur de polycondensation.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole X-H est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels de formule V, on peut citer le composé 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le composé diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxydes terminaux, ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- R₁ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- A représente un radical polyoxyéthylénique.

les initiateurs de polycondensation sont ceux classiquement utilisés dans la synthèse des polyamides par polycondensation d'un lactame ou d'un aminoacide, tel que la synthèse du polycaproamide.

A titre d'exemple, on peut citer l'eau, les acides minéraux ou carboxyliques ou les amines primaires comme initiateur de polycondensation.

Ce composé est ajouté avantageusement pour obtenir une concentration pondérale comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au mélange total.

La polycondensation est réalisée selon les conditions opératoires classiques de polycondensation des aminoacides ou lactames de formule III ou IV, quand celle-ci est réalisée en absence du composé multifonctionnel de formule V.

Ainsi, le procédé de polycondensation comprend brièvement :

- un chauffage sous agitation et sous pression du mélange des monomères (composés de formule III et/ou IV) et du composé de formule V avec l'initiateur (généralement de l'eau),
- Maintien du mélange à cette température pendant une durée déterminée, puis décompression et maintien sous un courant de gaz inerte (par exemple de l'azote) pendant une durée déterminée à une température supérieure au point de fusion du mélange pour ainsi continuer la polycondensation par élimination de l'eau formée.

Selon le procédé de l'invention, la durée du maintien sous gaz inerte, ou en d'autres termes de finissage de la polycondensation permet de déterminer et contrôler la concentration en chaînes polymériques de formule I dans le mélange polyamide. Ainsi, plus le temps de maintien sera long plus la concentration en chaînes polymériques de formule I sera élevée.

Il est également évident que la concentration en chaînes polymériques de formule I ou polyamide étoile est fonction de la quantité de composé multifonctionnel de formule V ajoutée dans le mélange.

Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'ajouter au mélange de polycondensation d'autres monomères comprenant des fonctions susceptibles de former des fonctions amides pour ainsi obtenir des copolyamides ou polyamides modifiés.

Toutefois, quand ces monomères sont des diacides ou diamines, ils ne pourront être ajoutés qu'en faible quantité avantageusement à une concentration pondérale inférieure à 20 % par rapport au mélange total.

En sortie de polycondensation, le polymère est refroidi avantageusement par de l'eau, et extrudé sous forme de jonc. Ces joncs sont coupés pour produire des granulés.

Pour éliminer les monomères non polycondensés, notamment dans le cas où un des monomères est du caprolactame, les granulés sont lavés à l'eau puis séchés sous vide.

Le polymère obtenu peut être mis en forme selon les techniques habituelles de moulage, extrusion, filage pour produire des pièces moulées, films, fils.

Avantageusement, le polyamide de l'invention est utilisé comme élément ou composant d'une matrice en matière thermoplastique d'une composition destinée à être mise en forme pour la fabrication de pièces moulées.

Une telle composition est également un objet de l'invention.

Selon l'invention, la composition comprend une matrice polymérique, avantageusement en matière thermoplastique et des charges modifiant les propriétés de la matrice telles que ses propriétés mécaniques, d'ignifugation, de conductivité thermique, électrique ou magnétique, ou analogues. Comme exemples de charges usuelles, on peut citer les charges de renfort ou charges de remplissage.

Selon l'invention, la matrice polymérique comprend comme constituant unique ou non le polyamide conforme à l'invention.

Comme le polyamide conforme à l'invention présente un indice de fluidité à l'état fondu plus élevé que les polyamides linéaires connus, pour des masses moléculaires et des propriétés mécaniques similaires, la composition chargée peut être injectée plus facilement dans un moule, c'est-à-dire à des cadences plus élevées. Elle permet également d'obtenir un remplissage plus homogène et complet des moules, notamment quand ceux-ci ont une forme complexe.

Le polyamide de l'invention permet également de réaliser des compositions contenant un taux de charges élevé pouvant être égal jusqu'à 80 % en poids par rapport à la composition totale.

Une telle composition peut être injectée grâce à l'indice élevé de fluidité à l'état fondu du polyamide de l'invention. Les propriétés mécaniques de cette composition sont élevées car elles sont généralement améliorées quand le taux de charge augmente.

Comme charges de remplissage ou de renfort convenables pour l'invention, on peut citer les charges utilisées habituellement pour renforcer les compositions en matière polymérique, telles que les charges fibreuses comprenant les fibres minérales telles que, par exemple, les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de

céramique, les fibres en matière synthétique telles que les fibres en polyaramides, les charges en poudre comme le talc, la montmorillonite, le kaolin par exemple.

Des charges en poudre sont également utilisées pour améliorer l'ignifugation de la composition. De telles charges sont par exemple, des composés métalliques tels que
5 l'hydroxyde de magnésium ou l'hydroxyde d'aluminium.

Les fibres de verre sont la charge de renfort préférée de l'invention.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention la matrice polymérique de la composition est constituée par un mélange du polyamide selon l'invention avec un ou plusieurs autres polymères, de préférence polyamides ou copolyamides.

10 Comme autres polymères préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, un lactame, un aminoacide ou un mélange
15 de ces différents monomères.

A titre d'exemple, on peut citer comme autres polymères le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de
20 caprolactame.

Dans ce mode de réalisation, la concentration pondérale en polyamide selon l'invention dans la matrice peut varier dans un domaine large et est avantageusement comprise entre 30 et 80 % de la masse totale de matrice polymérique.

Il est également avantageux, notamment dans ce cas, que le rapport massique en
25 polyamide étoile (formule I) dans le polyamide de l'invention soit supérieur à 0,8, de préférence compris entre 0,9 et 1.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre également tous les additifs usuels tels que ignifugeants, stabilisants chaleur et lumière, cires, pigments ou analogues.

30 De telles compositions sont utilisées pour réaliser des pièces moulées pour l'industrie automobile, des composants électriques, des accessoires pour différentes activités telles que les activités sportives, par exemple.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et d'illustration.

Exemple 1 - Synthèse d'un polyamide conforme à l'invention

La polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

- 5 4444 g de caprolactame et 136 g de 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 160 g d'eau distillée.

Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS 64 2850 (1942) de Herman Alexander Buisson et Thomas W. Riener.

- 10 Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

La pression est ensuite diminuée, puis un balayage de l'autoclave par l'azote est réalisé pendant des durées variables, tout en maintenant la température à 265°C.

- 15 La concentration en polymère étoile de formule I est déterminée pour chaque durée de balayage.

Cette concentration est déterminée par la méthode mise au point par FARINA et al. et décrite dans le compte rendu de la 4^e Convention Italienne sur la Science de la Macromolécule.

- 20 En résumé, cette méthode consiste à calculer le rapport massique de polymère étoile dans le mélange par détermination de la concentration en groupes terminaux amines et/ou acides et calcul de l'indice de polymolécularité D qui est égal à $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$.

- En effet, d'après un article de W. SWEENEY et J. ZIMMERMAN publié dans "ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY Vol.10 pp194,
25 l'équation classique du calcul de l'indice D pour un mélange de polymères est :

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = X_{W1}^2 D_1 + X_{W1}^2 D_2 + X_{W1} X_{W2} \left[D_1 \frac{\overline{M}_{n1}}{\overline{M}_{n2}} + D_2 \frac{\overline{M}_{n2}}{\overline{M}_{n1}} \right] \quad (1)$$

dans laquelle :

X_{W1} représente la fraction en poids du polymère de poids moléculaire en nombre \overline{M}_{n1} et d'indice de polymolécularité D_1 .

- 30 Cette équation convient également très bien pour les composés polymériques contenant un composant multifonctionnel. En fait, si on a un mélange de polymère linéaire de fonctionnalité (f) égale à 2 et de polymère étoile de fonctionnalité (f) supérieure à 2 on peut faire les hypothèses suivantes :

- le mélange est composé uniquement de chaînes totalement linéaires et de chaînes totalement de type étoile.

- la longueur des chaînes linéaires est égale à celle d'une branche du polymère étoile.

- 5 Selon ces hypothèses, l'équation (1) a été transformée par M. FARINA en une équation (2) suivante :

$$D = 2 - \frac{(f-1)^2}{f} X_{W2}^2 + \frac{(f-1)(f-2)}{f} X_{W2} \quad (2)$$

avec : $\overline{M}_{n2} = f \cdot \overline{M}_{n1}$, $D1 = 2$, $D2 = 1 + \frac{1}{f}$

- 10 Avec une telle équation il est possible de calculer la relation entre D et la fraction en poids de X_{W2} de polymère étoile dans le mélange polymérique. Cette relation est une fonction du coefficient de fonctionnalité (f) du composé multifonctionnel comme représentée dans la figure 1 annexée.

- 15 L'équation (2) peut être transformée en introduisant des paramètres expérimentaux tels que la concentration molaire C_0 du composé multifonctionnel et la concentration exprimée en milliéquivalent par kilogramme des fonctions terminales NH_2 et $COOH$:

$$D = 2 - f (f-1)^2 \left(\frac{C_0}{f C_0 + [NH_2]} \right)^2 + (f-1)(f-2) \frac{C_0}{f C_0 + [NH_2]}$$

- 20 Ainsi, il est aisé de calculer D et d'autres paramètres importants tels que :

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= 10^6 / [C_0 + NH_2] \\ \overline{M}_w &= 2 \cdot 10^6 [10C_0 + NH_2] / [4C_0 + NH_2]^2 \\ X_{W2} &= [COOH - NH_2] / [COOH] \end{aligned}$$

- 25 Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de jonc puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés.

Ces granulés sont lavés avec de l'eau distillée pendant environ 16 heures pour éliminer le caprolactame non polymérisé et séché à 100°C sous vide pendant 48 heures.

- 30 Différents polymères ont été fabriqués avec des taux de polyamide étoile variables.

Les conditions d'obtention et les caractéristiques de ces polymères sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Polymère	% molaire de composés tétrafonctionnel	Durée de balayage	Rapport massique en polymère étoile	\overline{M}_n	$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
	0,5 %	60 min.	0,60	10343	2,04
B	0,5 %	90 min.	0,70	20630	1,97
C	0,5 %	120 min.	0,90	19400	1,46
D	0,5 %	140 min.	1,00	20900	1,25
E	0,3 %	90 min.	0,70	21152	1,8
F	0,8 %	100 min.	0,70	13661	1,3
ex. comparatif 1	0	90 min.	0,00	19550	2

- 5 Les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces polymères sont rassemblées dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

	A	B	C	D	E	F	1
Viscosité relative (1)	2,07	2,06	2,02	2,15	2,56	1,77	2,7
Indice de fluidité en milieu fondu (2) (g/10min)	47	45	44	45	13,5	70,2	7,5
Température de fusion °C	219	218	217	217	219	217	221
Température de cristallisation °C	181	179	178	176	179	177	175
Tg °C	72	74	73	74	74	72	67
Choc Izod entaillé (J/m)	45	47	42	40	47,3	32	38,4
Module de flexion (MPa)	2400	2400	2500	2500	3300	2700	2500
Allongement %	160	140	100	80	140	70	100
Résistance à la traction (MPa)	78	78	76	80	78	80	78

(1) Viscosité relative mesurée à partir d'une solution à 1% de polymère dans H₂SO₄ à 96%

(2) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238

Ces résultats montrent clairement que pour des masses moléculaires équivalentes, l'indice de fluidité en milieu fondu augmente de manière drastique quand la concentration en composé multifonctionnel atteint environ 0,50 %.

5 Exemple 2 : Compositions chargées

Des compositions comprenant une matrice en polyamide sont chargées avec des fibres de verre par mélange à l'état fondu en extrudeuse bi-vis type WERNER et PFLEIDERER ZSK 40.

- 10 Ainsi des compositions contenant 50 % en poids de fibres de verre sont réalisées respectivement avec un PA 6 classique, ou un polyamide conforme à l'invention présentant un rapport massique en polymère étoile égal soit à 0,78, soit à 0,98.

Les paramètres de réalisation du mélange et de l'extrusion sont rassemblés dans le tableau III suivant :

15

Tableau III

Matrice	PA 6	Polyamide avec rapport massique en polymère étoile égal à 0,78	Polyamide avec rapport massique en polymère étoile égal à 0,98
Température d'extrusion	250°C	250°C	250°C
Vitesse de rotation de la vis (tour par min.)	260	260	260
Débit de composition (Kg/h)	40	40	40
couple du moteur (N.m)	42	28	23
Puissance moteur absorbée exprimée en Ampère (A)	34	30	25

Les propriétés de ces compositions sont rassemblées dans le tableau IV ci-après.

Tableau IV

Matrice	PA 6	Polyamide avec rapport massique en polymère étoile égal à 0,78	Polyamide avec rapport massique en polymère étoile égal à 0,98
Module (MPa)	15350	15935	15792
Choc Izod entaillé (J/m)	124	139,3	128,3
Choc Izod non entaillé (MPa)	94	96	95
HDT (°C) (1)	215	214	215
Indice de viscosité fondu (g/10min)	6	12,5	12
Test spirale (cm) (2)	25	50	46

(1) mesurée selon la norme ASTM D648 sous une charge de 1,82 N/mm²

- 5 (2) Ce test consiste à injecter la composition dans un moule en forme de spirale d'épaisseur 1mm et de largeur 40 mm sous une presse BATTENFELD de 180 tonnes à une température de 270°C, une température de moule de 80°C et une pression d'injection de 80 Kg/cm². La durée d'injection est de 1,5 secondes. Le résultat du test est déterminé par la longueur de moule remplie correctement par la composition.

- 10 De même, une composition comprenant 60 % en poids de fibres de verre et comme matrice un polyamide de type PA6 avec un rapport massique en polymère étoile égal à 0,78 est préparée selon le procédé décrit précédemment avec des conditions de mélange et extrusion suivantes :

- 15 -Température : 250 °C
-Vitesse de rotation de la vis : 260 tours par min.
-Débit de la composition : 40 Kg/h

Les propriétés de cette composition sont indiquées dans le tableau V ci-dessous en comparaison avec une composition comprenant 60% en poids de fibres de verre et comme matrice un polyamide PA6 linéaire avec poids moléculaire identique :

Tableau V

Matrice	PA 6 avec 60% de fibr de verre	Polyamide avec rapport massique en polymère étoile égal à 0,78
Module (MPa)	18556	20251
Choc Izod entaillé (J/m)	123	118
Choc Izod non entaillé (MPa)	83	86
HDT (°C) (1)	215	215
Test spirale (cm) (2)	24	35
couple du moteur (N.m)	43	32
Puissance moteur absorbée exprimée en Ampère (A)	35	25

5 Exemple 3 : Synthèse d'un deuxième type polymère conforme à l'invention

Selon un mode opératoire identique à celui de l'exemple 1 un polyamide conforme à l'invention est fabriqué à partir d'un mélange de monomères suivant :

- 4444 g de caprolactame
- 10 - 54 g de 1,3 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique
- 160 g d'eau distillée

Les propriétés du polymère (G) obtenu sont rassemblées dans le tableau VI ci-dessous.

15 Exemple 4 : Synthèse d'un troisième type polymère conforme à l'invention

Selon un mode opératoire identique à celui de l'exemple 1 un polyamide conforme à l'invention est fabriqué à partir d'un mélange de monomères suivant :

- 4444 g de caprolactame
- 20 - 71 g de JEFFAMINES T 403 commercialisée par la société HUNTSMAN
- 160 g d'eau distillée

Les propriétés du polymère (H) obtenu sont rassemblées dans le tableau VI ci-dessous.

- 5 Un polymère (J) a été fabriqué avec les mêmes composés de l'exemple ci-dessus mais en utilisant 142 g de JEFFAMINES au lieu de 71 g. Les propriétés de ce polymère sont rassemblées dans le tableau VI.

- 10 A titre d'exemple comparatif, un polymère de type polyamide classique a été réalisé dans les mêmes conditions mais en utilisant comme monomères uniquement un mélange contenant 4444 g de caprolactame et 160 g d'eau. Les propriétés de ce polymère 2 sont indiquées dans le tableau VI.

Tableau VI

	G	H	J	2
Viscosité relative (1)	2,15	2,05	1,70	2,70
Nombre de terminaisons amine (meq/Kg)	26	104	190	52
Nombre de terminaisons acide (meq/Kg)	115	20	17	50
Indice de fluidité en milieu fondu (2) (g/10min)	26	13	35	7,5
Température de fusion °C	219	218	216	221
Température de cristallisation °C	174	172	168	175
Choc Izod entaillé (J/m)	48	49	44	38,4
Module de flexion (MPa)	2535	2690	2782	2500
Allongement %	145	59	42	100
Résistance à la traction (MPa)	65	73	72	78

- 15 (1) Viscosité relative mesurée à partir d'une solution à 1% de polymère dans H₂SO₄ à 96%
 (2) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238

Exemple 5 : Compositions chargées

- Des compositions ont été préparées par extrusion avec une extrudeuse WERNER ZSK 40 à une température de 250°C d'un mélange comprenant comme
- 5 matrice polymérique un polymère préparé aux exemples 3 et 4 et, 50 % en poids par rapport à la masse de la composition totale de fibres de verre.

Les propriétés de ces compositions sont rassemblées dans le tableau VII ci-dessous :

10

Tableau VII

Matrice	Polymère 2 (PA 6)	Polymère G	Polymère H	Polymère J
Module (MPa)	15300	15060	15200	15100
Choc Izod entaillé (J/m)	124	121	121	123
Résistance à la traction (N/mm ²)	220	216	214	211
HDT (°C) (1)	211	210	207	208
Indice de viscosité fondu (g/10min)	5,2	13,7	9,3	14,4
Test spirale (cm) (2)	21,5	35	43	45

(1) mesurée selon la norme ASTM D648 sous une charge de 1,82 N/mm²

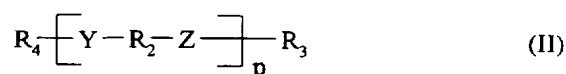
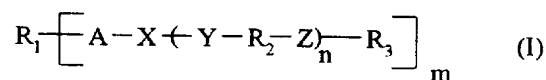
15

(2) Ce test consiste à injecter la composition dans un moule en forme de spirale d'épaisseur 1mm et de largeur 40 mm sous une presse BATTENFELD de 180 tonnes à une température de 270°C, une température de moule de 80°C et une pression d'injection de 80 Kg/cm². La durée d'injection est de 1,5 secondes. Le résultat du test est déterminé par la longueur de moule remplie correctement par la composition.

REVENDICATIONS

1.- Polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires répondant aux formules suivantes :

5



dans lesquelles :

10

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

15

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

20

- R₃, R₄ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

25

-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8

-n représente un nombre compris entre 100 et 200

-p représente un nombre compris entre 100 et 200

2.- Polyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R_1 est un radical cycloaliphatique, arylaliphatique, ou aliphatique linéaire, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule I et le poids total de chaînes polymériques de formules I et II est compris entre 0,10 et 1.

3.- Polyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R_1 est un radical aromatique, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule I et le poids total de chaînes polymériques de formules I et II est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9.

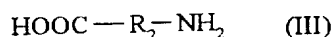
4.- Polyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que R_2 est un radical pentaméthylénique.

5.- Polyamide selon l'une des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que R_1 représente le radical cyclohexanontétrayle, le radical 1,1,1-triyle propane, le radical 1,2,3-triyle propane, le radical: $\text{>N-CH}_2\text{-H}_2\text{C-N<}$

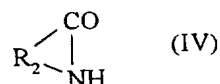
6.- Polyamide selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que A représente un radical méthylène, polyméthylénique ou polyoxyalkylénique.

7.- Polyamide selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que m est égal à 3 ou 4.

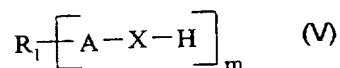
8.- Procédé de fabrication d'un polyamide selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à polycondenser un aminoacide de formule :



et/ou d'un lactame de formule



en présence d'un composé polyfonctionnel de formule



dans laquelle A, R₁, R₂, X et m ont les significations indiquées précédemment, en présence d'un composé initiateur de polycondensation.

5 9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'initiateur de polycondensation est de l'eau, un acide minéral ou carboxylique ou une amine primaire.

10 10.- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le composé polyfonctionnel de formule (V) est choisi dans le groupe comprenant le composé 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl) cyclohexanone, le composé diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les triamines commercialisées sous le nom JEFFAMINES T, et obtenues par réaction de l'oxyde de propylène sur le triméthylol propane ou le glycérol et amination des extrémités hydroxydes,.

15 11.- Procédé selon la revendication 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que la concentration pondérale dans la masse réactionnelle, en initiateur de polycondensation est comprise entre 0,5 % et 5 %.

20 12.- Composition comprenant une matrice polymérique et des charges, caractérisée en ce que la matrice polymérique comprend au moins un polyamide selon l'une des revendications 1 à 7.

25 13.- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend une matrice polymérique constituée par un polyamide selon l'une des revendications 1 à 7.

14.- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend une matrice polymérique constituée par un mélange d'un polyamide linéaire et d'un polyamide selon l'une des revendications 1 à 7.

30 15.- Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le polyamide selon les revendications 1 à 7 est présent à une concentration pondérale comprise entre 30 % et 80 % par rapport à la masse totale de matrice polymérique.

35 16.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le polyamide selon les revendications 1 à 7 présente un rapport massique en polymère étoile supérieur à 0,8, de préférence compris entre 0,9 et 1.

17.- Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que le polyamide linéaire est choisi parmi les polyamides obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, un lactame, un aminoacide ou un mélange de ces différents monomères.

18.- Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polyamide linéaire est un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin choisi dans le groupe comprenant PA 66, PA 6, PA 4.6, PA 12, ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphtalamides.

19.- Composition selon l'une des revendications 12 à 18, caractérisée en ce que la concentration pondérale en charge est inférieure à 80 % en poids de la composition.

20.- Composition selon l'une des revendications 12 à 19, caractérisée en ce que les charges sont des charges de renfort ou de remplissage choisies dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que fibres de verre, de carbone, minérale ou en matière thermodurcissable, les charges en poudre telles que le talc.

21.- Composition selon l'une des revendications 12 à 20, caractérisée en ce que les charges sont des charges ignifugeantes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/05847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/02 C08G69/04 C08G69/14 C08G69/16 C08G69/36
C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13 December 1989 ---	
A	US 5 346 984 A (HASEGAWA NAOKI ET AL) 13 September 1994 cited in the application ---	
A	US 3 549 601 A (FOWELL PETER A) 22 December 1970 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 1997

Date of mailing of the international search report

26 / 03 / 97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0345648 A	13-12-89	DE 3917927 A DE 58909415 D ES 2076172 T JP 2064128 A	14-12-89 12-10-95 01-11-95 05-03-90
US 5346984 A	13-09-94	JP 6009777 A DE 4312182 A	18-01-94 21-10-93
US 3549601 A	22-12-70	DE 1942452 A FR 2015983 A GB 1263952 A NL 6912694 A	23-04-70 30-04-70 16-02-72 24-02-70

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/EP 96/05847

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G69/02 C08G69/04 C08G69/14 C08G69/16 C08G69/36
C08G69/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 345 648 A (INVENTA AG) 13 Décembre 1989 ---	
A	US 5 346 984 A (HASEGAWA NAOKI ET AL) 13 Septembre 1994 cité dans la demande ---	
A	US 3 549 601 A (FOWELL PETER A) 22 Décembre 1970 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No
PCT/EP 96/05847

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0345648 A	13-12-89	DE 3917927 A	14-12-89
		DE 58909415 D	12-10-95
		ES 2076172 T	01-11-95
		JP 2064128 A	05-03-90

US 5346984 A	13-09-94	JP 6009777 A	18-01-94
		DE 4312182 A	21-10-93

US 3549601 A	22-12-70	DE 1942452 A	23-04-70
		FR 2015983 A	30-04-70
		GB 1263952 A	16-02-72
		NL 6912694 A	24-02-70

DERWENT-ACC-NO: 1997-363637**DERWENT-WEEK:** 200731*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Polyamide for injection moulding material, extrusion or spinning prepared by polymerising aminoacid or lactam with trifunctional compound giving polymer with partially star shaped and linear configuration

INVENTOR: CUCINELLA A; DI SILVESTRO G ; GUAITA C ;
SPERONI F ; ZHANG H

PATENT-ASSIGNEE: RHODIA ENG PLASTICS SRL[RHOD] ,
SNIARICERCHE[SNIA] , NYLTECH ITAL
[NYLTN] , NYLTECH ITAL SRL[NYLTN] ,
SNIARICERCHE SCPA[SNIAN]

PRIORITY-DATA: 1995IT-MI2779 (December 29, 1995) ,
1995FR-015878 (December 29, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 9724388 A1	July 10, 1997	FR 24
FR 2743077 A1	July 4, 1997	FR 19
AU 9713792 A	July 28, 1997	EN 29
EP 869987 A1	October 14, 1998	FR 15
IT 1277743 B	November 12, 1997	IT
CN 1206426 A	January 27, 1999	ZH
BR 9612358 A	July 13, 1999	PT
TW 369550 A	September 11, 1999	ZH
KR 99066966 A	August 16, 1999	KO
US 6160080 A	December 12, 2000	EN
JP 2001525857 W	December 11, 2001	JA
CA 2239105 C	July 9, 2002	FR

EP 1223185 A2	July 17, 2002	FR
EP 869987 B1	July 31, 2002	FR
DE 69622749 E	September 5, 2002	DE
ES 2177823 T3	December 16, 2002	ES
KR 355649 B	February 7, 2003	KO
JP 3449483 B2	September 22, 2003	JA
CN 1108329 C	May 14, 2003	ZH
EP 869987 B2	February 15, 2006	FR
EP 1223185 B1	May 3, 2006	FR
DE 69636105 E	June 8, 2006	DE
ES 2259345 T3	October 1, 2006	ES
DE 69636105 T2	May 3, 2007	DE

DESIGNATED-STATES: AL AU BB BG BR CA CN CZ EE GE HU IL
IS JP KP KR LK LR LT LV MG MK MN MX
NO NZ PL RO SG SI SK TR TT UA US UZ
VN AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR
IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE
SZ UG AT BE CH DE DK ES FI FR G B GR
IE IT LI LU NL PT SE AT BE CH DE DK
ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LU NL PT SE AT BE CH DE DK ES FI
FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE AT BE
CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
NL PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO1997024388A1	N/A	1996WO- EP05847	December 27, 1996
FR 2743077A1	N/A	1995FR- 015878	December 29, 1995
IT 1277743B	N/A	1995IT- MI2779	December 29, 1995
BR 9612358A	N/A	1996BR- 012358	December 27, 1996
CA 2239105C	N/A	1996CA- 2239105	December 27, 1996
CN 1206426A	N/A	1996CN- 199350	December 27, 1996
CN 1108329C	N/A	1996CN- 199350	December 27, 1996
DE 69622749E	N/A	1996DE- 622749	December 27, 1996
DE 69636105E	N/A	1996DE- 636105	December 27, 1996
DE 69636105T2	N/A	1996DE- 636105	December 27, 1996
EP 869987A1	N/A	1996EP- 944072	December 27, 1996
EP 869987B1	N/A	1996EP- 944072	December 27, 1996
EP 869987B2	N/A	1996EP- 944072	December 27, 1996
EP 869987A1	N/A	1996WO- EP05847	December 27, 1996
BR 9612358A	N/A	1996WO- EP05847	December 27, 1996
KR 99066966A	N/A	1996WO- EP05847	December 27, 1996
US 6160080A	N/A	1996WO- EP05847	December 27, 1996

JP2001525857W	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
CA 2239105C	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
EP 869987B1	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
DE 69622749E	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
KR 355649B	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
JP 3449483B2	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
EP 869987B2	N/A	1996WO-EP05847	December 27, 1996
TW 369550A	N/A	1996TW-116225	December 28, 1996
AU 9713792A	N/A	1997AU-013792	December 27, 1996
JP2001525857W	N/A	1997JP-524023	December 27, 1996
JP 3449483B2	N/A	1997JP-524023	December 27, 1996
KR 99066966A	N/A	1998KR-702899	April 21, 1998
KR 355649B	N/A	1998KR-702899	April 21, 1998
US 6160080A	N/A	1998US-077996	September 14, 1998
EP 1223185A2	N/A	2002EP-001677	December 27, 1996
EP 1223185B1	N/A	2002EP-001677	December 27, 1996

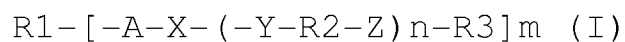
INT-CL-CURRENT :

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08G69/00 20060101
CIPP	C08G69/02 20060101
CIPP	C08G69/02 20060101
CIPS	C08G69/02 20060101
CIPS	C08G69/04 20060101
CIPS	C08G69/04 20060101
CIPS	C08G69/04 20060101
CIPS	C08G69/08 20060101
CIPS	C08G69/14 20060101
CIPS	C08G69/14 20060101
CIPS	C08G69/14 20060101
CIPS	C08G69/16 20060101
CIPS	C08G69/16 20060101
CIPS	C08G69/16 20060101
CIPS	C08G69/28 20060101
CIPS	C08G69/28 20060101
CIPS	C08G69/36 20060101
CIPS	C08G69/36 20060101
CIPS	C08G69/36 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08G69/48 20060101
CIPS	C08K7/02 20060101
CIPS	C08L77/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9724388 A1

BASIC-ABSTRACT:

Polyamide contains molecular chains of formula (I) or (II) :



$R_4-[-Y-R_2-Z-]_p-R_3$ (II)

$Y = -N(R_5)-$ when X and $Z = -C(O)-$; and

$Y = -C(O)-$ when X and $Z = -N(R_5)-$;

A = a covalent bond or a 1-20 C aliphatic hydrocarbon radical which may contain heteroatoms;

R_2 = 2-20 C optionally branched aliphatic or aromatic group;

R_3, R_4 = H or a hydrocarbon group containing a $-C(O)-$ or $-N(R_5)-$ group;

R_5 = H or 1-6 C hydrocarbon group;

R_1 = a linear or cyclic, aromatic or aliphatic hydrocarbon group with at least 2C and optionally containing heteroatoms;

$m = 3-8$;

$n = 100-200$; and

$p = 100-200$.

Also claimed is a process for the production of a polyamide.

USE - Used as injection moulding materials, also for extrusion, spinning and production of films and filaments.

ADVANTAGE - The polyamides have a star-shaped molecule with linear chain limbs, to give a polymer with low melt viscosity and improved injection moulding characteristics together with the improved mechanical properties associated with linear polyamides. Due to the low melt viscosity, higher proportions of fillers and

reinforcing agents can be incorporated into moulding materials whilst still maintaining improved injection moulding characteristics.

TITLE-TERMS: POLYAMIDE INJECTION MOULD MATERIAL EXTRUDE
SPIN PREPARATION POLYMERISE AMINOACID
LACTAM TRIFUNCTIONAL COMPOUND POLYMER STAR
SHAPE LINEAR CONFIGURATION

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A02-B; A05-F03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ;
D10*R D18*R D83 D84 D85 D86
D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93
D94; P0635*R F70 D01;
P0964*R F34 D01; H0260;
M9999 M2153*R; H0011*R;
H0077 H0044 H0011; S9999
S1285*R; S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.2] 018 ;
D10*R D18*R D83 D84 D85 D86
D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93
D94; P0635*R F70 D01; M9999
M2153*R; H0293; S9999
S1285*R; S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.3] 018 ;
P0691 P1934 P0635 F70 D01
D11 D10 D50 D92 E13 E00;
M9999 M2153*R; S9999
S1285*R; S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.4] 018 ;
P0646 P1934 P0635 F70 D01
D11 D10 D50 D86; M9999
M2153*R; S9999 S1285*R;
S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.5] 018 ;
P0680 P1934 P0635 F70 D01
D11 D10 D50 D90 E13 E00;
M9999 M2153*R; S9999
S1285*R; S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.6] 018 ;
P0679 P1934 P0635 F70 D01
D11 D10 D50 D92; M9999
M2153*R; S9999 S1285*R;
S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [1.7] 018 ;
D19 D18 D76 E19 E00; P0635*R
F70 D01; H0011*R; M9999
M2153*R; S9999 S1149 S1070;
S9999 S1285*R;

Polymer Index [1.8] 018 ;
K9892; K9449; ND04; N9999
N6484*R N6440; N9999
N5970*R; N9999 N6962*R;
B9999 B5005 B4977 B4740;
B9999 B3612 B3554; B9999
B3747*R; B9999 B4773*R
B4740; B9999 B5094 B4977
B4740;

Polymer Index [1.9] 018 ;
G2891 D00 Si 4A; D00 D09 C*
4A R05086 200716; A999 A419;
S9999 S1070*R; A999 A771;

Polymer Index [1.10] 018 ;
G3190 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si
4A R01541 108296 147554;
A999 A237; S9999 S1514
S1456; A999 A771;

Polymer Index [1.11] 018 ;
A999 A248*R; A999 A771;

Polymer Index [2.1] 018 ;
G2062*R D01 D60 F07 F35
D10*R D18*R D82 D83 D84 D85
D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92
D93 D94; H0000; L9999 L2528
L2506; L9999 L2028; L9999
L2153*R; M9999 M2153*R;
M9999 M2028; M9999 M2153*R;
H0226; S9999 S1285*R; S9999
S1149 S1070;

Polymer Index [2.2] 018 ;
G2084*R D01 F71 D22*R D23
D22 D45 D83 D84 D85 D86 D87
D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94;
P0635*R F70 D01; P0055;
L9999 L2573 L2506; L9999
L2028; L9999 L2744 L2733;
H0000; L9999 L2153*R; M9999
M2028; M9999 M2153*R; H0226;
S9999 S1285*R; S9999 S1149
S1070;

Polymer Index [2.3] 018 ;
G2062*R D01 D60 F07 F35
D10*R D18*R D82 D83 D84 D85
D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92
D93 D94; G2084*R D01 F71
D22*R D23 D22 D45 D83 D84
D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91
D92 D93 D94; P0055; H0022
H0011; L9999 L2528 L2506;
L9999 L2153*R; L9999 L2028;
M9999 M2028; M9999 M2153*R;
P0635*R F70 D01; H0226;
S9999 S1149 S1070; S9999
S1285*R;

Polymer Index [2.4] 018 ;
K9892; K9449; ND04; N9999

N6484*R N6440; N9999
N5970*R; N9999 N6962*R;
B9999 B5005 B4977 B4740;
B9999 B3612 B3554; B9999
B3747*R; B9999 B4773*R
B4740; B9999 B5094 B4977
B4740;

Polymer Index [2.5] 018 ;
D01 D14 D13 D76 D50 D93 F23
F91 F41 D63; H0226;

Polymer Index [2.6] 018 ;
D01 D11 D10 D50 D60 D91 F38
F35; H0226;

Polymer Index [2.7] 018 ;
G2891 D00 Si 4A; D00 D09 C*
4A R05086 200716; A999 A419;
S9999 S1070*R; A999 A771;

Polymer Index [2.8] 018 ;
G3190 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si
4A R01541 108296 147554;
A999 A237; S9999 S1514
S1456; A999 A771;

Polymer Index [2.9] 018 ;
A999 A248*R; A999 A771;

Polymer Index [3.1] 018 ;
G1558 D01 D11 D10 D23 D22
D31 D42 D50 D73 D83 F47
R00370 238; H0000; P0055;
P0975*R P0964 F34 D01 D10;
M9999 M2028; M9999 M2153*R;
M9999 M2200; L9999 L2153*R;
L9999 L2200; L9999 L2028;
H0226; S9999 S1285*R; S9999
S1149 S1070;

Polymer Index [3.2] 018 ;
K9892; K9449; ND04; N9999
N6484*R N6440; N9999
N5970*R; N9999 N6962*R;
B9999 B5005 B4977 B4740;
B9999 B3612 B3554; B9999
B3747*R; B9999 B4773*R
B4740; B9999 B5094 B4977
B4740;

Polymer Index [3.3] 018 ;
G1070 G0997 D01 D11 D10 D50
D86 F29 F26 R00420 11567;
G1070 G0997 D01 D11 D10 D50
D83 F29 F26 R00113 490;
H0226;

Polymer Index [3.4] 018 ;
G2891 D00 Si 4A; D00 D09 C*
4A R05086 200716; A999 A419;
S9999 S1070*R; A999 A771;

Polymer Index [3.5] 018 ;
G3190 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si
4A R01541 108296 147554;
A999 A237; S9999 S1514
S1456; A999 A771;

Polymer Index [3.6] 018 ;
A999 A248*R; A999 A771;

Polymer Index [4.1] 018 ;
H0328; A999 A782; A999 A419;

Polymer Index [5.1] 018 ;
G2084 D01 D23 D22 D31 D41
D50 D77 D86 F71 R00776 2053;
H0000; P0055; P0646 P1934
P0635 F70 D01 D11 D10 D50
D86; L9999 L2573 L2506;
L9999 L2028; L9999 L2744

L2733; L9999 L2153*R; M9999
M2028; M9999 M2153*R; S9999
S1285*R; S9999 S1149 S1070;

Polymer Index [5.2] 018 ;
K9892; K9449; ND04; N9999
N6484*R N6440; N9999
N5970*R; N9999 N6962*R;
B9999 B5005 B4977 B4740;
B9999 B3612 B3554; B9999
B3747*R; B9999 B4773*R
B4740; B9999 B5094 B4977
B4740;

Polymer Index [5.3] 018 ;
B9999 B5107*R B4977 B4740;
B9999 B3601 B3554; B9999
B4159 B4091 B3838 B3747;
B9999 B4046 B3930 B3838
B3747; B9999 B3907 B3838
B3747; B9999 B4171 B4091
B3838 B3747; B9999 B5572*R;

Polymer Index [5.4] 018 ;
D01 D14 D13 D76 D50 D93 F23
F91 F41 D63; H0226;

Polymer Index [5.5] 018 ;
G2891 D00 Si 4A; D00 D09 C*
4A R05086 200716; A999 A419;
S9999 S1070*R; A999 A771;

Polymer Index [5.6] 018 ;
G3190 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si
4A R01541 108296 147554;
A999 A237; S9999 S1514
S1456; A999 A771;

Polymer Index [5.7] 018 ;
A999 A248*R; A999 A771;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1997-116575